

PCT/JP 2004/009242

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

30.07.2004

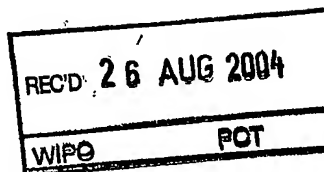
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 6 月 2 4 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 1 8 0 1 2 1
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 1 8 0 1 2 1]

出 願 人 株 式 会 社 日 本 触 媒
Applicant(s):

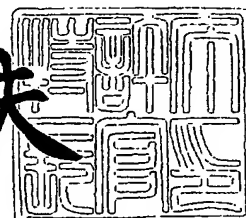


PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 4 年 6 月 1 8 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



BEST AVAILABLE COPY

出証番号 出証特 2 0 0 4 - 3 0 5 2 8 2 6

【書類名】 特許願

【整理番号】 K0009396

【提出日】 平成15年 6月24日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C08F 8/00
C08J 3/00

【発明の名称】 吸水性樹脂組成物とその製造方法

【請求項の数】 6

【発明者】

【住所又は居所】 兵庫県姫路市網干区興浜字西沖 9 9 2 番地の 1 株式会
社日本触媒内

【氏名】 足立 芳史

【発明者】

【住所又は居所】 兵庫県姫路市網干区興浜字西沖 9 9 2 番地の 1 株式会
社日本触媒内

【氏名】 北野 貴洋

【発明者】

【住所又は居所】 兵庫県姫路市網干区興浜字西沖 9 9 2 番地の 1 株式会
社日本触媒内

【氏名】 藤野 眞一

【発明者】

【住所又は居所】 兵庫県姫路市網干区興浜字西沖 9 9 2 番地の 1 株式会
社日本触媒内

【氏名】 鳥井 一司

【発明者】

【住所又は居所】 兵庫県姫路市網干区興浜字西沖 9 9 2 番地の 1 株式会
社日本触媒内

【氏名】 岩村 卓

【発明者】

【住所又は居所】 兵庫県姫路市網干区興浜字西沖 9 9 2 番地の 1 株式会
社日本触媒内

【氏名】 和田 克之

【特許出願人】

【識別番号】 000004628

【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区高麗橋 4 丁目 1 番 1 号

【氏名又は名称】 株式会社日本触媒

【代表者】 柳田 浩

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 008291

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 吸水性樹脂組成物とその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 酸基含有不飽和単量体を重合して得られる架橋構造を有し、さらに表面近傍が架橋された粒子状吸水性樹脂 (A) を主成分とする吸水性樹脂組成物であって、

前記組成物は、(1) $850\ \mu\text{m}$ 未満で $106\ \mu\text{m}$ 以上の粒子が全体の95質量%以上で且つ、粒度分布の対数標準偏差 ($\sigma\%$) が0.45以下であり、さらに

(2) 多価金属成分を含有し、且つ、多価金属成分の抽出率が、5.0質量%以上、100質量%未満である、ことを特徴とする吸水性樹脂組成物。

【請求項 2】 25℃、相対湿度90%の1時間の条件下、吸湿ブロッキング率が、30%以下である請求項 1 記載の吸水性樹脂組成物。

【請求項 3】 0.90質量%生理食塩水に対する無加圧下で30分の吸収倍率 (CRC) が25 g/g以上で、且つ0.90質量%生理食塩水に対する1.9 kPaで60分の拡散吸収倍率 (DAP) が20 g/g以上である請求項 1 又は 2 に記載の吸水性樹脂組成物。

【請求項 4】 請求項 1～3 の何れかに一つに記載の吸水性樹脂組成物と親水性繊維との合計質量に対する吸水性樹脂組成物の含有量 (コア濃度) が20質量%以上である吸収体。

【請求項 5】 請求項 4 記載の吸収体、液透過性を有する表面シート、及び液不透過性を有する背面シートを備える吸収性物品。

【請求項 6】 酸基含有不飽和単量体を重合して得られる架橋構造を有し、表面近傍がさらに架橋された粒子状吸水性樹脂 (A) に、水溶性の多価金属化合物 (B) を溶液状態で添加して、混合する吸水性樹脂組成物の製造方法であって、前記粒子状吸水性樹脂 (A) は、(1) $850\ \mu\text{m}$ 未満で $106\ \mu\text{m}$ 以上の粒子が全体の95質量%以上で且つ、粒度分布の対数標準偏差 ($\sigma\%$) が0.45以下であり、水溶性の多価金属化合物 (B) は、混合する多価金属成分が、吸水性樹脂組成物に対して、0.001～10質量%で、かつ、多価金属化合物 (B) の

溶液濃度が、多価金属化合物 (B) の飽和溶液濃度に対して、0.40 以上であることを特徴とする吸水性樹脂組成物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は吸水性樹脂組成物及びその製造方法に関するものである。更に詳しくは、使い捨て紙おむつ、パッド、または、女性用の生理ナプキン等に好適に用いることのできる吸水性樹脂組成物及びその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

近年、吸水性樹脂は体液（尿や血液）を吸収させることを目的として、紙おむつや生理用ナプキン、失禁パット等などの衛生材料（吸収物品）において、その主要な構成材料として幅広く利用されている。

【0003】

上記吸水性樹脂としては、例えば、ポリアクリル酸部分中和物架橋体、澱粉－アクリロニトリルグラフト重合体の加水分解物、澱粉－アクリル酸グラフト重合体の中和物、酢酸ビニル－アクリル酸エステル共重合体のケン化物、カルボキシメチルセルロース架橋体、アクリロニトリル共重合体若しくはアクリルアミド共重合体の加水分解物またはこれらの架橋体、カチオン性モノマーの架橋体、架橋イソブチレン－マレイン酸共重合体、2－アクリルアミド－2－メチルプロパンスルホン酸とアクリル酸の架橋体等が知られている。

【0004】

上記の吸水性樹脂は、水性液体に接した際の高い吸収倍率を有するが、その吸水特性のため空気中の水分も吸水（吸湿）し、吸水性樹脂粒子同士が凝集し、粉体としての流動性を失う（ブロッキング）現象を引き起こす。この吸湿ブロッキング現象は、吸水性樹脂の製造時、および、吸水性樹脂を使用する使い捨て紙おむつ等の衛生材料を製造時に、ホッパーやラインの途中でブロッキングを起こしたり、装置に付着したりして、取り扱い性を大きく低下させ、安定な製造ができないという問題点が知られている。そこで、この吸湿下でのブロッキング現象を解

決するための手段として、吸水性樹脂に無機化合物を添加する試みが知られている。

【0005】

例えば、ポリマー粒子約 60% 質量% 未満が目開き 300 μm を有する篩いを通過する吸水性樹脂に無機粉体混合する方法（特許文献 1）、多価金属塩と吸水性樹脂との混合物に水を付与させてなる水不溶性吸水性樹脂組成物（特許文献 2）、吸水性樹脂に多価金属の塩を含む水を散布する製造方法（特許文献 3）、粒度が 5 ～ 500 μ の吸水性樹脂表面に、多価金属の塩を含んだ水を添加、加熱処理されてなる改質された吸水性樹脂（特許文献 4）、表面架橋された吸水性樹脂に無機の塩が溶解している水を添加して得られた改質された吸水性樹脂（特許文献 5）、多価金属化合物を吸水性樹脂に添加してなる吸水剤であって、吸水後に、吸水剤の表面近傍に多価金属が局在する吸水剤（特許文献 6）等がある。

また、吸水性樹脂に無機化合物を添加して、吸水性樹脂粉体の吸水性能を改善する試みとしては、例えば、硫酸アルミニウムなどの多価金属塩を吸水性樹脂と乾式ブレンドし、ついで結合剤（水など）と接触させて、吸水後のゲルの弾性がありゲルブロッキングを起こし難い吸水性樹脂を製造する方法（特許文献 7）、170℃ を超える温度で 10 分を上回る間、熱処理された吸水性樹脂に、多価金属塩を含有する水溶液を添加してなる組成物（特許文献 8）、特定の加圧下吸収倍率とゲル強度を有した水不溶性水膨潤性のハイドロゲルに、立体的或いは静電的スパーサーでコートした水不溶性水膨潤性のハイドロゲル（特許文献 9）、水溶液の有機表面架橋剤と水溶液のカチオンで 2 次架橋された吸水性樹脂（特許文献 10）などがある。

【0006】

しかしながら、これら公知の方法では、吸湿ブロッキングの改善が充分とはいえず、吸収倍率や、加圧下の拡散吸収倍率の大きな低下が見られる場合もあり、また、吸水性樹脂の吸収特性（例えば、吸収倍率、加圧下拡散吸収倍率等）の低下を抑えながら、耐吸湿ブロッキングを向上させるには充分とはいえなかった。

【特許文献 1】

特表 2002-523526 号公報

【特許文献 2】

特公平 4-4667 号公報

【特許文献 3】

特公平 5-40780 号公報

【特許文献 4】

特開平 61-46241 号公報

【特許文献 5】

特開平 9-124879 号公報

【特許文献 6】

特開 2001-96151 号公報

【特許文献 7】

特表 2001-523289 号公報

【特許文献 8】

特表 2001-523287 号公報

【特許文献 9】

米国特許 2002/0128618 号公報

【特許文献 10】

特表 2002-538275 号公報

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

従って本発明の目的は、高湿下でも粒子同士の凝集がなく、かつ、吸収倍率および加圧下での拡散吸収倍率等、優れた吸収特性を有する吸水性樹脂組成物及びその製造方法を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、吸水性樹脂組成物を、優れた吸収特性を有し、かつ、高湿下でも粒子同士の凝集を起こすことが少ない、優れた吸湿ブロッキング性という観点から鋭意検討した結果、吸水性樹脂組成物の（１）特定の架橋構造、（２）特定の粒度分布、および、（３）金属成分を含有し、且つ、多価金属成分の抽出率が

、5質量%（重量%）以上、100質量%未満において初めて上記目的が達成できることを見出し、本発明を完成させるに至った。

すなわち、本発明の吸水性樹脂組成物は、酸基含有不飽和単量体を重合して得られる架橋構造を有し、さらに表面近傍が架橋された粒子状吸水性樹脂（A）を主成分とする吸水性樹脂組成物であって、

前記組成物は、（1）850 μm 未満で100 μm 以上の粒子が全体の95質量%以上で且つ、粒度分布の対数標準偏差（ σ ）が0.45以下であり、さらに、

（2）金属成分を含有し、且つ、多価金属成分の抽出率が、5質量%以上、100質量%未満である、吸水性樹脂組成物を特徴とする

また、本発明の製造方法は、酸基含有不飽和単量体を重合して得られる架橋構造を有し、さらに表面近傍がさらに架橋された粒子状吸水性樹脂（A）に、水溶性の多価金属化合物（B）を溶液状態で添加して、混合する吸水性樹脂組成物の製造方法であって、

前記粒子状吸水性樹脂（A）は、（1）850 μm 未満で100 μm 以上の粒子が全体の95質量%以上で且つ、粒度分布の対数標準偏差（ σ ）が0.45以下であり、

水溶性の多価金属化合物（B）は、混合する多価金属成分が、吸水性樹脂組成物に対して、0.001～10質量%で、かつ、多価金属化合物（B）の溶液濃度が、多価金属化合物（B）の飽和溶液濃度に対して、0.40以上であることを特徴とする吸水性樹脂組成物の製造方法、を特徴とする。

【0009】

【発明の実施の形態】

以下に本発明を詳しく説明する。

（I）粒子状吸水性樹脂（A）

本発明の粒子状吸水性樹脂（A）とは、ヒドロゲルを形成しうる水膨潤性水不溶性の架橋重合体のことであり、例えば、水膨潤性とはイオン交換水中において必須に自重の5倍以上、好ましくは、50倍から1000倍という多量の水を吸収するものを指し、水不溶性とは吸水性樹脂中の未架橋の水可溶性成分（水溶性高

分子) が好ましくは 50 質量%以下、より好ましくは 25 質量%以下、さらに好ましくは 20 質量%以下、さらにより好ましくは 15 質量%以下、特に好ましくは 10 質量%以下のものを指す。

本発明では粒子状吸水性樹脂 (A) として、吸収特性の面から、酸基含有不飽和単量体を重合して得られる架橋構造を有する吸水性樹脂が必須に用いられる。(なお、酸基含有単量体としてアクリロニトリルなど重合後の加水分解によって重合後に酸基となる単量体も本発明では酸基含有単量体とするが、好ましくは、重合時に酸基を含有する) 酸基含有単量体が用いられる)。

【0010】

かかる吸水性樹脂としては、ポリアクリル酸部分中和物重合体、デンプン-アクリロニトリルグラフト重合体の加水分解物、デンプン-アクリル酸グラフト重合体、酢酸ビニル-アクリル酸エステル共重合体のケン化物、アクリロニトリル共重合体もしくはアクリルアミド共重合体の加水分解物、またはこれらの架橋体、カルボキシル基含有架橋ポリビニルアルコール変性物、架橋イソブチレン-無水マレイン酸共重合体等の 1 種または 2 種以上を挙げることができるが、好ましくは、アクリル酸及び/又はその塩 (中和物) を主成分とする単量体を重合・架橋することにより得られるポリアクリル酸部分中和物重合体が用いられる。

単量体としてアクリル酸および/またはその塩を主成分とする場合、その他の単量体を併用してもよい。併用される単量体としては、後述の米国特許や欧州特許などに例示されるが、メタクリル酸、(無水) マレイン酸、フマル酸、クロトン酸、イタコン酸、ビニルスルホン酸、2-(メタ) アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、(メタ) アクリロキシアлкァンスルホン酸およびそのアルカリ金属塩、アンモニウム塩、N-ビニル-2-ピロリドン、N-ビニルアセトアミド、(メタ) アクリルアミド、N-イソプロピル (メタ) アクリルアミド、N, N-ジメチル (メタ) アクリルアミド、2-ヒドロキシエチル (メタ) アクリレート、メトキシポリエチレングリコール (メタ) アクリレート、ポリエチレングリコール (メタ) アクリレート、イソブチレン、ラウリル (メタ) アクリレート等の水溶性または疎水性不飽和単量体等を共重合成分とするものも含まれる。

【0011】

本発明でアクリル酸（塩）以外の単量体を用いる場合には、該アクリル酸（塩）以外の単量体は、主成分として用いるアクリル酸及びその塩との合計量に対して、好ましくは30モル%以下、より好ましくは10モル%以下の割合であり、最終的に得られる吸水性樹脂（組成物）の吸収特性がより一層向上すると共に、吸水性樹脂（組成物）をより一層安価に得ることができる。

吸水性樹脂は架橋構造を必須するが、架橋剤を使用しない自己架橋型のものであってもよいが、一分子中に、2個以上の重合性不飽和基や、2個以上の反応性基を有する架橋剤（吸水性樹脂の内部架橋剤）を共重合又は反応させたものがさらに好ましい。

【0012】

これら内部架橋剤の具体例としては、例えば、N，N'-メチレンビス（メタ）アクリルアミド、（ポリ）エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、（ポリ）プロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリメチルロールプロパントリ（メタ）アクリレート、グリセリントリ（メタ）アクリレート、グリセリンアクリレートメタアクリレート、エチレンオキサイド変性トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート、トリアリルホスフェート、トリアリルアミン、ポリ（メタ）アリロキシアルカン、（ポリ）エチレングリコールジグリシジルエーテル、グリセロールジグリシジルエーテル、エチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン、ペンタエリスリトール、エチレンジアミン、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ポリエチレンイミン、グリシジル（メタ）アクリレート等を挙げることができる。

【0013】

これら内部架橋剤は、単独で用いてもよく、適宜2種類以上を混合して用いてもよい。また、これら内部架橋剤は、反応系に一括添加してもよく、分割添加してもよい。少なくとも1種または2種類以上の内部架橋剤を使用する場合には、最終的に得られる吸水性樹脂や吸水性樹脂組成物の吸収特性等を考慮して、2個

以上の重合性不飽和基を有する化合物を重合時に必須に用いることが好ましい。

【0014】

これら内部架橋剤の使用量は前記単量体（架橋剤を除く）に対して、好ましくは0.001～2モル%、より好ましくは0.005～0.5モル%、さらに好ましくは0.01～0.2モル%、特に好ましくは0.03～0.15モル%の範囲内とされる。上記内部架橋剤の使用量が0.001モル%よりも少ない場合、並びに、2モル%よりも多い場合には、十分な吸収特性が得られないおそれがある。

上記内部架橋剤を用いて架橋構造を重合体内部に導入する場合には、上記内部架橋剤を、上記単量体の重合前あるいは重合途中、あるいは重合後、または中和後に反応系に添加するようにすればよい。

【0015】

本発明に用いられる吸水性樹脂を得るために上述の単量体を重合するに際しては、バルク重合や沈殿重合を行うことが可能であるが、性能面や重合の制御の容易さ、さらに膨潤ゲルの吸収特性の観点から、上記単量体を水溶液とすることによる水溶液重合や逆相懸濁重合を行うことが好ましい。

【0016】

単量体を水溶液とする場合の該水溶液（以下、単量体水溶液と称する）中の単量体の濃度は、水溶液の温度や単量体によって決まり、特に限定されるものではないが、10～70質量%の範囲内が好ましく、20～60質量%の範囲内がさらに好ましい。また、上記水溶液重合を行う際には、水以外の溶媒を必要に応じて併用してもよく、併用して用いられる溶媒の種類は、特に限定されるものではない。

【0017】

なお、逆相懸濁重合とは、単量体水溶液を疎水性有機溶媒に懸濁させる重合法であり、例えば、米国特許4093776号、同4367323号、同4446261号、同4683274号、同5244735号などの米国特許に記載されている。水溶液重合は分散溶媒を用いずに単量体水溶液を重合する方法であり、例えば、米国特許4625001号、同4873299号、同4286082号、

同 4973632 号、同 4985518 号、同 5124416 号、同 5250640 号、同 5264495 号、同 5145906 号、同 5380808 号などの米国特許や、欧州特許 0811636 号、同 0955086 号、同 0922717 号などの欧州特許に記載されている。これら重合法に例示の単量体や開始剤なども本発明では適用できる。

【0018】

上記の重合を開始させる際には、例えば過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウム、 t -ブチルヒドロパーオキサイド、過酸化水素、2, 2'-アゾビス(2-アミジノプロパン) 二塩酸塩等のラジカル重合開始剤や、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン等の光重合開始剤を用いることができる。これら重合開始剤の使用量は物性面から通常 0.001~2 モル%、好ましくは 0.01~0.1 モル% (対全単量体) である。

【0019】

重合後、通常は含水ゲル状架橋重合体であり、必要に応じて乾燥し、乾燥の前および/または後で通常粉碎されて吸水性樹脂とする。また、乾燥は通常 60℃~250℃、好ましくは 100℃~220℃、より好ましくは 120℃~200℃の温度範囲で行われる。乾燥時間は、重合体の表面積、含水率、および乾燥機の種類に依存し、目的とする含水率になるよう選択される。

【0020】

さらに、本発明の吸水性樹脂組成物に用いられる吸水性樹脂は、上記の架橋重合および乾燥して得られたものに、表面架橋(二次架橋)を行う。

上記表面架橋を行うための架橋剤としては、種々のものがあるが、物性の観点から、一般的には、多価アルコール化合物、エポキシ化合物、多価アミン化合物とハロエポキシ化合物との縮合物、オキサゾリン化合物、モノ、ジ、またはポリオキサゾリジノン化合物、アルキレンカーボネート化合物等が用いられている。

本発明で用いられる表面架橋剤としては、具体的には、米国特許 6228930 号、同 6071976 号、同 6254990 号などに例示されている。例えば、モノ、ジ、トリ、テトラまたまポリエチレングリコール、モノプロピレングリコール、1, 3-プロパンジオール、ジプロピレングリコール、2, 3, 4-トリ

メチル-1, 3-ペンタンジオール、ポリプロピレングリコール、グリセリン、ポリグリセリン、2-ブテン-1, 4-ジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、1, 2-シクロヘキサジメタノールなどの多価アルコール化合物、エチレングリコールジグリシジルエーテルやグリシドールなどのエポキシ化合物、エピクロロヒドリン、エピブロムヒドリン、 α -メチルエピクロロヒドリン等のハロエポキシ化合物；多価アミン化合物と上記ハロエポキシ化合物との縮合物、2-オキサゾリジノンなどのキサゾリジノン化合物、エチレンカーボネートなどのアルキレンカーボネート化合物等が挙げられるが、特に限定されるものではない。本発明の効果を最大限にするために、これらの架橋剤の中でも少なくとも多価アルコールを用いることが好ましく、炭素数2～10、好ましくは炭素数3～8の多価アルコールが用いられる。

【0021】

表面架橋剤の使用量は、用いる化合物やそれらの組み合わせ等にもよるが、吸水性樹脂100質量部（重量部）に対して、0.001質量部～10質量部の範囲内が好ましく、0.01質量部～5質量部の範囲内がより好ましい。

本発明において、表面架橋には水を用いることが好ましい。この際、使用される水の量は、使用する吸水性樹脂の含水率にもよるが、通常、吸水性樹脂100質量部に対し0.5～20質量部、好ましくは0.5～10質量部の範囲である。

また、本発明において、水以外に親水性有機溶媒を用いてもよい。吸水性樹脂に対して0～10質量部、好ましくは0～5質量部、より好ましくは0～3質量部の範囲である。

【0022】

さらに、本発明では種々の混合方法のうち、必要により水及び／または親水性有機溶媒とを予め混合した後、次いで、その水溶液を吸水性樹脂に噴霧あるいは滴下混合する方法が好ましく、噴霧する方法がより好ましい。噴霧される液滴の大きさは、300 μ m以下が好ましく、200 μ m以下がより好ましい。また混合に際し、本発明の効果を妨げない範囲で水不溶性微粒子粉体や界面活性剤を共存させてもよい。

架橋剤を混合後の吸水性樹脂は好ましくは加熱処理される。上記加熱処理を行う際の条件としては、加熱温度は、好ましくは100～250℃、より好ましくは150～250℃であり、加熱時間は、好ましくは1分～2時間の範囲である。温度と時間の組み合わせの好適例としては、180℃で0.1～1.5時間、200℃で0.1～1時間である。

【0023】

本発明に用いることのできる吸水性樹脂（組成物）の含水率（吸水性樹脂や吸水性樹脂組成物中に含まれる水分量で規定／180℃で3時間の乾燥減量で測定）は特に限定されないが、得られる吸水性樹脂組成物の物性面から、好ましくは0.2～30質量%、より好ましくは0.3～15質量%、さらに好ましくは0.5～10質量%の粉末状態である。

このようにして得られた吸水性樹脂や吸水性樹脂組成物の粒子形状は、球状、破碎状、不定形状等特に限定されるものではないが、粉碎工程を経て得られた不定形破碎状のものが好ましく使用できる。さらに、その嵩比重（JIS K-3362で規定）は、吸水性樹脂組成物の優れた物性から好ましくは0.40～0.80 g/ml、より好ましくは0.50～0.75 g/ml、さらに好ましくは0.60～0.73 g/mlの範囲である。

【0024】

こうして表面架橋を行って得られる吸水性樹脂は、本発明の吸水性樹脂組成物を得るためには、本発明の粒子状吸水性樹脂（A）の粒径としては、質量平均粒子径が150～800 μm 、好ましくは200～600 μm 、より好ましくは300～500 μm の範囲が好適に用いられる。また、850 μm 未満で106 μm 以上の粒子が、粒子状吸水性樹脂（A）全体に対して、95質量%以上、好ましくは、97質量%以上、さらに好ましくは、99質量%以上であり、かつ、粒度分布の対数標準偏差（ σ ）が0.45以下、さらに好ましくは、0.40以下、より好ましくは、0.35以下、最も好ましくは、0.30以下である。粒度分布の対数標準偏差（ σ ）が小さいほど粒度分布が狭いことをあらわす。尚、対数標準偏差（ σ ）が0.20未満の場合は、生産性が著しく低下してしまうため、コストに見合った効果が得られない場合がある。0.45を超える場合に

は、粒度分布が広がりすぎて、目的とする性能が得られないおそれがある。

上記の粒子径は後述の吸水性樹脂組成物にも適用され、吸水性樹脂ないし吸水性樹脂組成物の粒子径は必要により造粒などで調整してもよい。

本発明の吸水性樹脂組成物は上記により得られた粒子状吸水性樹脂 (A) に水溶性の多価金属化合物 (B) を溶液状態で添加して混合することにより得られる。

【0025】

(II) 水溶性の多価金属化合物 (B) および多価金属成分

本発明に用いることのできる水溶性の多価金属化合物 (B) とは、2価以上の原子価を有する金属の化合物であり、これらは、溶液、好ましくは、水溶性である。水溶性とは、水100gに、1g以上、好ましくは10g以上溶解する化合物をさす。例えば、塩化アルミニウム、ポリ塩化アルミニウム、硫酸アルミニウム、硝酸アルミニウム、ビス硫酸カリウムアルミニウム、ビス硫酸ナトリウムアルミニウム、塩化カルシウム、硝酸カルシウム、塩化マグネシウム、硫酸マグネシウム、硝酸マグネシウム、塩化亜鉛、硫酸亜鉛、硝酸亜鉛、塩化ジルコニウム、硫酸ジルコニウム、硝酸ジルコニウムなどを例示することができる。また、溶解性の点から、これらの結晶水を有する塩を使用するのが好ましい。特に好ましいのは、アルミニウム化合物、中でも、硫酸アルミニウムが好ましく、硫酸アルミニウム18水塩、硫酸アルミニウム14～18水塩などの含水結晶の粉末は最も好適に使用することが出来る。

また、前記化合物を2種類以上使用してもよい。

本発明における多価金属成分とは、前記水溶性の多価金属化合物 (B) に含有する多価金属成分を示し、例えば、アルミニウム、カルシウム、亜鉛、ジルコニウム等が例示できる。なかでも、特に好ましいのは、アルミニウムである。

【0026】

多価金属化合物 (B) の使用量は、目的とする吸湿ブロッキング性能によっても異なるがその添加量は、多価金属成分のカチオン (カウンターアニオンを除く金属部分として) が、吸水性樹脂組成物の固形分 100質量部に対して0.001～10質量部の範囲が好ましく、より好ましくは0.01～5質量部の範囲になるように適宜調整する。多価金属成分が、0.001質量部より少ないと十

分な効果が得られず、10質量部以上の場合は、添加量に見合った効果が得られない。

【0027】

(III) 吸水性樹脂組成物

本発明の吸水性樹脂組成物は、本発明で用いられる前記多価金属成分と、本発明で用いられる前記表面近傍が架橋された粒子状吸水性樹脂 (A) を含み、かつ、前記吸水性樹脂組成物は、 $850\mu\text{m}$ 未満で $106\mu\text{m}$ 以上の粒子が全体の95質量%以上で且つ、粒度分布の対数標準偏差 (σ) が0.45以下であることを特徴とする。

【0028】

本発明の吸水性樹脂組成物の製法は、前記特定粒度分布を有する表面近傍が架橋された粒子状吸水性樹脂 (A) に多価金属成分を溶液状態で添加する方法が挙げられる。なお、本発明での溶液としては、多価金属化合物 (B) の飽和濃度を超えて、多価金属化合物 (B) の一部が析出ないし分散した状態でも溶解している限り溶液とする。高湿下での吸湿ブロッキングを改善し、かつ、吸収倍率や加圧下での拡散吸収倍率の低下が少なくするためには、使用する多価金属化合物 (B) の溶液濃度が、水溶性多価金属化合物 (B) の 25°C での飽和溶液濃度に対する添加水溶液濃度の比が、0.40以上、好ましくは、0.50以上、さらに好ましくは、0.60、最も好ましくは、0.70以上であることを初めて見出し本発明に到った。飽和溶液濃度に対する添加水溶液濃度の比が、0.40未満の場合、多価金属成分が、吸水性樹脂内部まで浸透するため、吸収倍率や加圧下での拡散吸収倍率の低下を生じ、かつ、高湿下での吸湿ブロッキングを改善に影響すると考えられる吸水性樹脂表面近傍に存在する多価金属成分の量が少なくなるため、多価金属成分の添加量に見合った吸湿ブロッキングの改善が行われないものと考えられる。

【0029】

また、多価金属化合物 (B) の溶液は、水および/または水性液や各種親水性有機溶剤などに溶解した溶液を用いても良いが、好ましくは、水溶液である。水溶性の多価金属化合物 (B) を溶液状態で添加し、その後混合する、水、水蒸気、

または水と親水性有機溶媒からなる水性液等の添加量は、吸水性樹脂の種類や粒度によってその最適量は異なるが、通常、水の場合、吸水性樹脂の固形分 100 質量部に対して、10 質量部以下、好ましくは 1～5 質量部の範囲である。また使用される親水性有機溶媒の量は、同様に通常、吸水性樹脂の固形分 100 質量部に対して、10 質量部以下、好ましくは 0.1～5 質量部の範囲である。なお、溶液の温度は特に問わず、凝固点から沸点の範囲、もしくは、20℃～100℃にすれば良く、温度によって多価金属化合物（B）の溶解度を調整しても良い。

【0030】

本発明において表面近傍が架橋された粒子状吸水性樹脂（A）と水溶性の多価金属化合物（B）を溶液状態で添加し、その後混合する場合に使用する装置としては、通常の装置でよく、例えば、円筒型混合機、スクリュウ型混合機、スクリュウ型押出機、タービュライザー、ナウター型混合機、V型混合機、リボン型混合機、双腕型ニーダー、流動式混合機、気流型混合機、回転円盤型混合機、ロールミキサー、転動式混合機などを挙げることができ、混合の際の速度は高速、低速を問わない。

【0031】

多価金属化合物（B）を混合後は、必要により加熱や、分級しても良い。また、多価金属化合物（B）を添加混合時、またその後に、温度を調整することで多価金属成分の析出、分散を制御しても良い。

上記の本発明に係る吸水性樹脂ないし吸水性樹脂組成物の製造方法においては、さらに、必要に応じて、消臭剤、抗菌剤、香料、発泡剤、顔料、染料、可塑剤、粘着剤、界面活性剤、肥料、酸化剤、還元剤、水、塩類、キレート剤、殺菌剤、ポリエチレングリコールやポリエリレンイミンなどの親水性高分子、パラフィンなどの疎水性高分子、ポリエチレンやポリプロピレンなどの熱可塑性樹脂、ポリエステル樹脂やユリア樹脂などの熱硬化性樹脂等を吸水性樹脂組成物に対し 0～20 質量%添加する等、種々の機能を付与する工程を含んでいてもよい。

以上のように、本発明の吸水性樹脂組成物は、表面近傍が架橋された特定粒度の粒子状吸水性樹脂（A）に水溶性の多価金属化合物を特定溶液濃度で添加し、混

合して得られる吸水性樹脂組成物である。尚、従来の技術である、1) 吸水性樹脂に粉体状の多価金属塩をドライブレンドする方法、2) 吸水性樹脂に多価金属塩を、ドライブレンドした後に、水など滴下混合させる方法、3) 吸水性樹脂の表面架橋剤と、同時に多価金属塩の水溶液を添加し混合、加熱する方法、などでは、特定の多価金属成分の抽出率を有した本発明の吸水剤組成物が得られない。

1) の場合は、多価金属成分の抽出率が実質 100% であり、しかも、多価金属塩をドライブレンドするため、吸水性樹脂表面に均一に混合できず、吸湿ブロッキングが改善されない、2) の場合は、1) と同様、多価金属塩をドライブレンドした時に、吸水性樹脂表面に均一にコートできず、さらに、その状態で水を添加するため、一部の吸水性樹脂粒子に、水がすばやく吸収され、多価金属塩が吸水性樹脂内部まで浸透してしまうこともある。これにより、吸湿ブロッキングが改善が図れないばかりか、吸収倍率や加圧下の拡散吸収倍率の低下も引き起こす。また、3) の場合にも、吸湿ブロッキングが改善されない。これは、表面架橋剤と同時に多価金属塩の水溶液を添加し混合し、さらに加熱する方法では、多価金属成分が吸湿ブロッキング性能に有効な吸水性樹脂の表面近傍に存在する割合が少なくあるためと考えられる。

【0032】

すなわち、本発明の吸水性樹脂組成物は、後述するが、多価金属成分が吸水性樹脂内部に浸透することなく、表面に均一にコートされていることが重要である。

そのためには、粒子状吸水性樹脂に、多価金属化合物 (B) の溶液を、均一にコートするために、多価金属化合物溶液添加前の粒子状吸水性樹脂が、表面近傍が架橋されていることと、前記の特定粒度が重要であることを見出した。さらに、本発明者らは、多価金属成分を吸水性樹脂内部に浸透させることなく、表面近傍に均一に存在させる方法として、多価金属化合物 (B) の溶液濃度を、前記特定の範囲にすることで達成できることも、あわせて発見し本発明に到った。

本発明の吸水性樹脂組成物は、酸基含有不飽和単量体を重合して得られる架橋構造を有し、さらに表面近傍が架橋された粒子状吸水性樹脂 (A) を主成分とする吸水性樹脂組成物であって、前記組成物は、 $850\mu\text{m}$ 未満で $106\mu\text{m}$ 以上の粒子が全体の95質量%以上で且つ、粒度分布の対数標準偏差 (σ_5) が0.4

5以下であり、さらに、多価金属成分を、吸水性樹脂組成物に対して、0.001～10質量%含有する、ことを特徴とする吸水性樹脂組成物である。

また、吸水性樹脂組成物の主成分である粒子状吸水性樹脂（A）の含有量は、吸水性樹脂組成物に対して、70重量%以上、好ましくは80重量%以上、さらに好ましくは90重量%以上、最も好ましくは95重量%以上である。

さらに本発明に係る吸水性樹脂組成物は、多価金属成分が、表面処理された粒子状吸水性樹脂の表面近傍に存在することが重要であることも見出した。また、吸水性樹脂の粒子の表面近傍に存在する多価金属成分の特定は、実施例に後述する多価金属成分の抽出率によって表わすことができる。

【0033】

吸収倍率および／または加圧下の拡散吸収倍率の低下を抑え、高湿下での吸湿ブロッキング性能の改善を図るため、多価金属成分の抽出率の範囲は、5.0%以上、かつ、100%未満、好ましくは、10.0%以上、かつ、90.0%以下、さらに好ましくは、15.0%以上、かつ、85.0%以下である。

多価金属成分の抽出率が100%、すなわち、多価金属成分を吸水性樹脂に対してドライブレンドで混合する場合は、前述したように、多価金属成分の添加量に見合った高湿下での吸湿ブロッキング性能を改善することができない。また、多価金属成分の抽出率が5.0%未満の場合は、多価金属成分が吸水性樹脂の内部まで浸透し、吸収倍率および／または加圧下の拡散吸収倍率の低下を引き起こし、さらには、多価金属成分の添加量に見合った高湿下での吸湿ブロッキング性能を改善することができない。

【0034】

また、好ましくは、本発明に係る吸水性樹脂組成物は、0.90質量%生理食塩水に対する無加圧下で30分の吸収倍率（CRC）が25g/g以上、0.90質量%生理食塩水に対する1.9kPaで60分の拡散吸収倍率（DAP）が20g/g以上を満たすことがよい。CRCはより好ましくは28g/g以上、さらには31g/g以上とされ、最も好ましくは、34g/g以上、また、DAPも、より好ましくは24g/g以上、さらには28g/g以上、最も好ましくは、32g/g以上とされる。吸収倍率（CRC）が25g/g未満の場合、後述

する吸収体および／または吸収性物品（例えば、紙おむつなど）に使用した場合、尿などの液体の吸収力が劣るため、紙おむつでの実使用で、漏れ、肌のかぶれ等の問題を生じる場合がある。さらに、紙おむつ等の実使用では、吸収体および／または吸水性物品に、紙おむつ着用者の体重がかかる場合がある。

【0035】

拡散吸収倍率（DAP）が20 g/g未満では、吸水性樹脂組成物に体重などの荷重がかかった場合、尿などの液体の液拡散および吸収力が劣るため、吸収体および／または吸水性物品中で液体の拡散が行なわれず液がブロッキングをおこす。これにより、使用している吸水性樹脂組成物に液が全体に広がらないため、紙おむつでの実使用で、漏れ、肌のかぶれ等の問題を引き起こすことがある。

【0036】

さらに、本発明の吸水性樹脂組成物の形状、固形分（含水率）、水可溶分量なども前述の範囲であり、その水可溶分は好ましくは25質量%以下、さらによりしくは20質量%以下、より好ましくは15質量%以下とされる。さらに、残存モノマーも400 ppm、さらには300 ppmを示す。

また、本発明の吸水性樹脂組成物の耐吸湿ブロッキング性は、吸湿ブロッキング率で表わされ、実験方法等後述するが、吸湿ブロッキング率が、30%以下、好ましくは20%以下、さらに好ましくは10%以下、最も好ましくは5%以下である。吸湿ブロッキング率が、30%を超える場合は、高湿下において、吸水性樹脂組成物の取り扱い性が悪く、後述する衛生材料向けの薄型吸収体の作成時などに、製造プラントで、吸水性樹脂組成物および／または吸水性樹脂粒子が、搬送パイプ内で凝集し詰まりを発生させたり、親水性繊維と均一に混合できないという問題が生じることがある。

【0037】

本発明では吸水性樹脂組成物において、吸湿ブロッキング改善には、吸水性樹脂組成物の粒度分布が重要であることも初めて見出した。具体的には、吸水性樹脂組成物は、質量平均粒子径が150～800 μm 、好ましくは200～600 μm 、より好ましくは300～500 μm の範囲が好適に用いられる。また、850 μm 未満で106 μm 以上の粒子が、粒子状吸水性樹脂（A）全体に対して、

95質量%以上、好ましくは、97質量%以上、さらに好ましくは、99質量%以上であり、かつ、粒度分布の対数標準偏差 (σ_z) が0.45以下、さらに好ましくは、0.40以下、より好ましくは、0.35以下、最も好ましくは、0.30以下である。粒度分布の対数標準偏差 (σ_z) が小さいほど粒度分布が狭いことをあらわす。尚、対数標準偏差 (σ_z) が0.20未満の場合は、生産性が著しく低下してしまうため、コストに見合った吸湿ブロッキング改善効果が得られない場合がある。0.45を超える場合には、粒度分布が広がりすぎて、目的とする吸湿ブロッキング性能が得られないおそれがある。

【0038】

本発明の吸水性樹脂組成物は、吸湿ブロッキング性と吸収特性に優れることから、オムツなどの衛生材料用途に好適に使用できる。また、衛生材料に使用される吸収体においては、吸水性樹脂組成物と親水性繊維との合計質量に対する吸水性樹脂組成物の含有量（コア濃度）が、20～100質量%、さらに30～90質量%、40～80質量%の範囲が最も好ましい。尚、吸収体とは、必要により親水性繊維などを含み成型された吸収層を指す。このように、本発明の吸水性樹脂組成物を使用すると、製造上のトラブル無しに、吸収特性の優れた薄型の吸収体を生産でき、薄型の吸収体を液透過性を有する基材（表面シート）と液不透過性を有する基材（背面シート）でサンドイッチして、必要に応じて、弾性部材、拡散層、粘着テープ等を装備することで、吸収性物品（消費者向けの最終製品）、特に大人用紙オムツや生理用ナプキンとすればよい。かかる吸収体は密度0.06～0.50 g/cc、坪量0.01～0.20 g/cm²の範囲に圧縮成形される。なお、用いられる繊維基材としては、親水性繊維、例えば、粉碎された木材パルプ、その他、コットンリントーや架橋セルロース繊維、レーヨン、綿、羊毛、アセテート、ビニロン等を例示できる。好ましくはそれらをエアレイドしたものである。

【0039】

本発明の吸水性樹脂組成物は、高湿下でも粒子同士の凝集がなく、かつ、優れた吸収倍率および加圧下での拡散吸収倍率を示すものである。このような吸水性樹脂組成物を用いることにより、吸収能力に優れた薄型吸収体および吸収物品を、

高湿下においても、吸収体製造時に、パイプへの付着および／またはつまり等のトラブルの発生なしに生産できる。

【0040】

【実施例】

以下、実施例及び比較例により、本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。なお、吸水性樹脂および吸水性樹脂組成物の諸性能は以下の方法で測定した。

(a) 吸収倍率

吸水性樹脂（または吸水性樹脂組成物）0.2 gを不織布製の袋（60 mm × 60 mm）に均一に入れ、25℃に調温した0.9質量%塩化ナトリウム水溶液（生理食塩水）中に浸漬した。30分後に袋を引き上げ、遠心分離機を用いて250 Gで3分間水切りを行った後、袋の重量W2（g）を測定した。また、同様の操作を吸水性樹脂を用いないで行い、そのときの重量W1（g）を測定した。そして、これら重量W1、W2 から、次式、

吸収倍率（g/g）＝（（重量W2（g）－重量W1（g））／吸水性樹脂の重量（g））－1

に従って吸収倍率（g/g）を算出した。

【0041】

(b) 加圧下の拡散吸収倍率

吸水性樹脂（または吸水性樹脂組成物）の拡散吸収倍率については、特開平8-57311に記載されている測定装置および手順に従い、60分間にわたって吸水剤組成物が吸収した生理食塩水の重量W3（g）を測定した。そして、上記の重量W3から、次式、

加圧下の拡散吸収倍率（g/g）＝重量W3（g）／吸水剤組成物の重量（g）

に従って、吸収開始から60分後の拡散吸収倍率（g/g）を算出した。

【0042】

(c) 吸湿ブロッキング率（%）

吸水性樹脂（または吸水性樹脂組成物）2 gを底面の直径52 mm、高さ22 mm

mのアルミニウムカップの底に均一に散布し、あらかじめ25℃、相対湿度90%に調整した恒温恒湿器（タバイエスベック製PLATINOUS LUCIFER PL-2G）にすばやく入れ、60分間放置した。その後、吸湿した吸水性樹脂を直径7.5cm、目開き2000μmのJIS標準ふるいに移し、振動分級器（IIDA SIEVE SHAKER、TYPE:ES-65型、SER. No. 0501）により8秒間ふるい、ふるい上に残存した吸水性樹脂の重量W4（g）およびふるいを通過した吸水性樹脂の重量W5（g）を測定した。

吸湿ブロッキング率（%）＝重量W4（g）／（重量W4（g）＋重量W5（g））×100

により吸湿ブロッキング率（%）を算出した。吸湿ブロッキング率が低いほど、吸湿流動性に優れている。

【0043】

（d）多価金属抽出率（質量%）

・吸水性樹脂に含まれる多価金属の定量方法

260mlの容量のポリプロピレン製ビーカーに吸水性樹脂組成物1.0gを秤取り、生理食塩水（0.9質量%NaCl水溶液）190.0gおよび2Nの塩酸10.0gを加え、室温下30分間攪拌した。攪拌後、上澄み液をクロマトディスク（GLクロマトディスク25A、ジーエルサイエンス株式会社）でろ過し、ろ液をプラズマ発光分光分析（堀場製作所製、ULTIMA）で分析することにより多価金属濃度を求めた。なお、検量線は既知量の多価金属を含む生理食塩水により作成した。求められた多価金属濃度より、吸水性樹脂組成物中の多価金属濃度は次の式で表される。

吸水性樹脂組成物中の多価金属濃度（質量%）＝（溶液中の多価金属濃度（質量%））×200

【0044】

・多価金属抽出率測定方法

1.0質量%8-キノリノール（和光純薬工業株式会社より入手）のメタノール溶液95gと純水5gとを混合し溶液Aを、またメタノール95gと純水5gとを混合し溶液Bを調整した。

【0045】

260ml ポリプロピレン製容器に35mmのテフロン（登録商標）回転子を入れ、吸水性樹脂組成物5g、溶液A 25gを秤取った。容器を密閉し、マグネティックスターラーを用いて室温下20時間攪拌した。その上澄み液をポリプロピレン製シリンジで5ml 吸取り、クロマトディスク（GLクロマトディスク25A、ジーエルサイエンス株式会社）を溶液を測り取ったシリンジに取り付け、ポリプロピレン製容器にろ液を入れた。そのろ液の一部をプラスチック製の1cmセルに移し、分光光度計（日立レシオビーム分光光度計U-1100形）を用いて、多価金属と8-キノリノールが錯体形成し、特定の波長の吸光度を測定した。例えば、多価金属がアルミニウムイオンの場合、380nmである。以後、便宜上、特定の波長を、多価金属がアルミニウムの場合として説明する。ろ液の380nmの吸光度が分光光度計の測定限界を超えた場合は、ろ液を溶液Bで薄めて吸光度が分光光度計の測定可能範囲に入るようにして測定した。

また、多価金属が100質量%抽出された時の吸光度として、多価金属が100質量%抽出された時と同量の多価金属が存在するように多価金属化合物を溶液Aに溶かしたものの380nmの吸光度も測定した（吸水性樹脂組成物中の多価金属濃度は別途上記の方法で求めた）。

多価金属の抽出率は以下の式によって求めた。

多価金属の抽出率（質量%）＝（（ろ液の380nmの吸光度）（溶液Aの380nmの吸光度））／（多価金属が100質量%抽出された時の380nmの吸光度）×100

【0046】

（e）粒度分布の対数標準偏差（ σ_z ）

吸水性樹脂粒子または吸水剤を目開き850 μm 、710 μm 、600 μm 、500 μm 、425 μm 、300 μm 、212 μm 、150 μm 、106 μm などのJIS標準ふるいで篩い分けし、残留百分率Rを対数確率紙にプロットした。そこで、X1をR=84.1%、X2を15.9%の時のそれぞれの粒径とすると、対数標準偏差（ σ_z ）は下記の式で表され、 σ_z の値が小さいほど粒度分布が狭いことを意味する。

【0047】

$$\sigma \zeta = 0.5 \times \ln (X2/X1)$$

粒度分布における対数標準偏差 ($\sigma \zeta$) を測定する際の分級方法は、吸水性樹脂粒子または吸水剤10.0gを、室温(20~25℃)、湿度50RH%の条件下で、目開き850 μ m、710 μ m、600 μ m、500 μ m、425 μ m、300 μ m、212 μ m、150 μ m、106 μ mのJIS標準ふるい(THE IIDA TESTING SIEVE: 径8cm)に仕込み、振動分級器(IIDA SIEVE SHAKER、TYPE: ES-65型、SER. No. 0501)により、5分間、分級を行った。

【0048】

<参考例1>

75モル%の中和率を有するアクリル酸ナトリウムの水溶液5500g(単量体濃度38質量%)に、ポリエチレングリコールジアクリレート(エチレンオキシドの平均付加モル数8)4.0gを溶解し反応液とした。次に、この反応液を窒素ガス雰囲気下で30分間脱気した。次いで、シグマ型羽根を2本有する内容積10Lのジャケット付きステンレス製双腕型ニーダーに蓋を付けて形成した反応器に、上記反応液を供給し、反応液を30℃に保ちながら系を窒素ガス置換した。続いて、反応液を攪拌しながら、過硫酸ナトリウム2.8g及びL-アスコルビン酸0.01gを添加したところ、凡そ1分後に重合が開始した。そして、30℃~90℃で重合を行い、重合を開始して60分後に含水ゲル状重合体を取り出した。得られた含水ゲル状重合体は、その径が約5mmに細分化されていた。この細分化された含水ゲル状重合体を50メッシュ(目の大きさ300 μ m)の金網上に広げ、150℃で90分間熱風乾燥した。次いで、乾燥物を振動ミルを用いて粉碎し、さらに20メッシュ(目の大きさ850 μ m)の金網で分級、調合することにより、不定形破碎状の吸水性樹脂粉末(a)を得た。得られた吸水性樹脂粉末(a)100重量部に、プロピレングリコール0.5重量部と、エチレングリコールジグリシジルエーテル0.03重量部、1,4-ブタンジオール0.3重量部と、水3重量部とからなる表面架橋剤を混合した。上記の混合物を200℃で55分間加熱処理することにより吸水性樹脂(1)を得た。この吸

水性樹脂 (1) の粒度分布を表 1 に、その他の物性を表 2 にまとめた。

【0049】

<参考例 2>

75 モル%の中和率を有するアクリル酸ナトリウムの水溶液 5500 g (単量体濃度 38 質量%) に、ポリエチレングリコールジアクリレート (エチレンオキシドの平均付加モル数 8) 4.0 g を溶解し反応液とした。次に、この反応液を窒素ガス雰囲気下で 30 分間脱気した。次いで、シグマ型羽根を 2 本有する内容積 10 L のジャケット付きステンレス製双腕型ニーダーに蓋を付けて形成した反応器に、上記反応液を供給し、反応液を 30℃ に保ちながら系を窒素ガス置換した。続いて、反応液を攪拌しながら、過硫酸ナトリウム 2.8 g 及び L-アスコルビン酸 0.01 g を添加したところ、凡そ 1 分後に重合が開始した。そして、30℃～90℃ で重合を行い、重合を開始して 60 分後に含水ゲル状重合体を取り出した。得られた含水ゲル状重合体は、その径が約 5 mm に細分化されていた。この細分化された含水ゲル状重合体を 50 メッシュ (目の大きさ 300 μm) の金網の上に広げ、150℃ で 90 分間熱風乾燥した。次いで、乾燥物を振動ミルを用いて粉碎し、さらに 20 メッシュ (目の大きさ 850 μm) の金網で分級、調合することにより、不定形破碎状の吸水性樹脂粉末 (b) を得た。得られた吸水性樹脂粉末 (b) 100 重量部に、プロピレングリコール 0.5 重量部と、エチレングリコールジグリシジルエーテル 0.03 重量部、1,4-ブタンジオール 0.3 重量部と、水 3 重量部とからなる表面架橋剤を混合した。上記の混合物を 200℃ で 55 分間加熱処理することにより吸水性樹脂 (2) を得た。この吸水性樹脂 (2) の粒度分布を表 1 に、その他の物性を表 2 にまとめた。

【0050】

〔実施例 1〕

参考例 1 で得られた吸水性樹脂 (1) 100 重量部に対して、硫酸アルミニウム 14～18 水和物の 51.2 質量% 水溶液 5.4 重量部を添加混合し、吸水性樹脂組成物 (1) を得た。この吸水性樹脂組成物 (1) の粒度分布を表 1 に、その他の物性を表 2 にまとめた。

〔実施例 2〕

参考例 1 で得られた吸水性樹脂 (1) 100 重量部に対して、硫酸アルミニウム 14 ~ 18 水和物の 40.9 質量%水溶液 6.7 重量部を添加混合し、吸水性樹脂組成物 (2) を得た。この吸水性樹脂組成物 (2) の粒度分布を表 1 に、その他の物性を表 2 にまとめた。

〔実施例 3〕

参考例 1 で得られた吸水性樹脂 (1) 100 重量部に対して、硫酸アルミニウム 14 ~ 18 水和物の 30.8 質量%水溶液 9.0 重量部を添加混合し、吸水性樹脂組成物 (3) を得た。この吸水性樹脂組成物 (3) の粒度分布を表 1 に、その他の物性を表 2 にまとめた。

〔比較例 1〕

参考例 1 で得られた吸水性樹脂 (1) 100 重量部に対して、硫酸アルミニウム 14 ~ 18 水和物の 15.3 質量%水溶液 18.0 重量部を添加混合し、吸水性樹脂組成物 (4) を得た。この吸水性樹脂組成物 (4) の粒度分布を表 1 に、その他の物性を表 2 にまとめた。

〔比較例 2〕

参考例 1 で得られた吸水性樹脂 (1) 100 重量部に対して、硫酸アルミニウム 14 ~ 18 水和物 2 重量部を粉体のまま添加混合し、吸水性樹脂組成物 (5) を得た。この吸水性樹脂組成物 (5) の粒度分布を表 1 に、その他の物性を表 2 にまとめた。

〔比較例 3〕

参考例 1 の吸水性樹脂粉末 (a) 100 重量部に、プロピレングリコール 0.5 重量部と、エチレングリコールジグリシジルエーテル 0.03 重量部、1,4-ブタンジオール 0.3 重量部と、水 3 重量部とからなる表面架橋剤を混合し、更に硫酸アルミニウム 14 ~ 18 水和物の 30.8 質量%水溶液 9.0 重量部を添加混合した。上記の混合物を 200℃で 55 分間加熱処理することにより吸水性樹脂 (6) を得た。吸水性樹脂組成物 (6) を得た。この吸水性樹脂組成物 (6) の粒度分布を表 1 に、その他の物性を表 2 にまとめた。

〔比較例 4〕

参考例 2 で得られた吸水性樹脂 (1) 100 重量部に対して、硫酸アルミニウム

14～18水和物の40.9質量%水溶液6.7重量部を添加混合し、吸水性樹脂組成物(7)を得た。この吸水性樹脂組成物(7)の粒度分布を表1に、その他の物性を表2にまとめた。

【0051】

【表1】

	参考例1	参考例2	実施例1	実施例2	実施例3	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
850 μ m 以上	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
710 μ m 以上	0.9	0.8	0.9	0.9	0.9	1.2	1.1	1.1	1.1
600 μ m 未満	6.5	5.5	8.0	7.0	7.0	11.3	7.2	10.8	7.5
500 μ m 未満	20.9	19.4	26.8	25.9	26.0	23.6	21.0	24.4	22.1
425 μ m 未満	15.2	16.2	19.3	19.2	18.7	17.1	15.4	16.3	19.8
300 μ m 未満	28.5	26.5	26.6	26.5	26.0	26.8	28.2	26.6	23.4
212 μ m 未満	14.9	12.9	12.7	12.6	13.0	14.3	14.3	14.1	10.9
150 μ m 未満	8.1	8.7	5.0	5.8	5.8	2.4	7.9	2.9	7.5
106 μ m 未満	4.0	8.0	0.5	1.7	2.0	2.8	4.0	2.8	6.5
	1.0	2.0	0.2	0.4	0.6	0.5	0.9	1.0	1.2
対数標準偏差(σ %)	0.43	0.51	0.34	0.36	0.37	0.37	0.43	0.37	0.47

【0052】

【表 2】

	A	B	C	D	E	F	G
参考例1	—	—	—	34.0	32.0	100	—
参考例2	—	—	—	34.2	32.3	100	—
実施例1	51.2	1.0	0.24	32.8	30.3	0	14.6
実施例2	40.9	0.8	0.24	32.2	28.8	0	10.5
実施例3	30.8	0.6	0.24	31.3	28.1	0	7.6
比較例1	15.3	0.3	0.24	28.2	27.0	35	4.6
比較例2	—	—	0.17	33.2	28.1	90	100
比較例3	30.8	0.6	0.24	30.2	25.9	50	4.3
比較例4	40.9	0.8	0.24	32.5	28.0	100	3.4

【0053】

表 2 中の記号は、下記の通りである。

A：硫酸アルミニウム 14～18 水和物水溶液濃度（質量％）

B：多価金属化合物の溶液濃度比

（使用する多価金属化合物の溶液濃度/多価金属化合物の飽和溶液濃度）

C：多価金属成分添加量（質量％）

D：吸収倍率（g/g）

E：加圧下の拡散吸収倍率（g/g）

F：吸湿ブロッキング率（％）

G：多価金属抽出率（質量％）

【0054】

【発明の効果】

本発明の吸水性樹脂組成物は、高湿下においても優れた流動性を有し、かつ、優れた吸収特性を示す新規な吸水性樹脂組成物である。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】

高湿下でも粒子同士の凝集がなく、かつ、吸収倍率および加圧下での拡散吸収倍率の優れた吸収特性を有する吸水性樹脂組成物及びその製造方法を提供する。

【解決手段】

表面近傍が架橋された粒子状吸水性樹脂を主成分とし、特定の粒度分布を有し、かつ、多価金属成分を含有し、さらに、多価金属成分の抽出率が、5質量%以上、100質量%未満の範囲であることを特徴とする吸水性樹脂組成物、およびその製造方法。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 3 - 1 8 0 1 2 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 4 6 2 8]

1. 変更年月日

2 0 0 0 年 1 2 月 6 日

[変更理由]

住所変更

住 所

大阪府大阪市中央区高麗橋 4 丁目 1 番 1 号

氏 名

株式会社日本触媒

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.